



TITLE:

# 針葉樹ヘミセルローズに関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

谷, 包和

---

CITATION:

谷, 包和. 針葉樹ヘミセルローズに関する研究. 京都大学, 1958, 工学博士

ISSUE DATE:

1958-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210619>

RIGHT:

氏 名	谷 包 和 <small>たに かね やす</small>
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博第4号
学位授与の日付	昭和33年3月24日
学位授与の要件	工学研究科繊維化学専攻・博士課程修了者 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文題目	針葉樹ヘミセルロースに関する研究
	(主 査)
論文調査委員	教 授 堀 尾 正 雄 教 授 桜 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、針葉樹ヘミセルロースに関する基礎的研究と、それに基づいて行なわれた応用的研究を記したもので、2編、4章からなっている。

第1編は、針葉樹ヘミセルロースの分離、化学組成ならびに各成分の物理化学的性質を取り扱っている。

第1章第1節においては、赤松のホロセルロースから苛性ソーダ溶液をもって抽出したヘミセルロースの組成について述べ、これがキシラン、マンナンおよびウロン酸を主成分とし、闊葉樹ヘミセルロースに比べて複雑な組成をもつことを示している。

針葉樹ヘミセルロースから各成分を分離することは非常に困難であるため、これに関する研究は大変少ない。著者は、キシランおよびマンナンが苛性ソーダを含む銅アンモニア溶液に対する溶解度の差を取り扱ったヘスおよびリュトケの実験に示唆を得て、キシランおよびマンナンをそれぞれ富化する方法を案出し、キシラン含有量73%の試料と、マンナン含有量82%の試料を分離している。キシラン試料には約20%の無水ウロン酸が含まれ、キシロース基とウロン酸基のモル比は4.6:1となる。

このウロン酸は、溶解と再沈澱とからなる精製を繰り返しても除去されがたく、キシロース基とある程度強く結合しているものと考えられる。つぎに、マンナン試料における他の成分は、ほとんどグルカンである。

ヘミセルロースを抽出した残渣には、なお少量のマンナンが残留している。第3節は、この抵抗性マンナンについて記している。抽出残渣を分子量にしたがって分別し、各フラクション中のマンナンを紙クロマトグラム法によって分析すると、マンナンは重合度450以下の低分子フラクションのみに存在し、高分子フラクションには存在しない。とくに、重合度約100の最低フラクションの85%はマンナンで、そのX線廻折像は苛性ソーダで抽出された非抵抗性マンナンのそれと大差がなく、本質的に同一の物質であることを初めて明らかにしている。

第4節は、落葉松木粉からアラボガラクトンの分離と、その他の落葉松ヘミセルロースの分離について記している。落葉松木粉からその約10%のアラボガラクトンが分離される。これの加水分解物をクロ

マトグラム分析に付して両成分を定量した結果、アラビノース：ガラクトースのモル比として1:6を得ている。

第2章は、前章の実験によって得られた赤松キシラン、赤松マンナンおよび落葉松アラボガラクトンの物理化学的研究を取り扱い、第1節には、粘度および滲透圧の研究について記している。前記試料の中、キシランの水溶液のみが顕著な高分子電解質的挙動を示している。これは前に述べたように、キシロース基が電解質のウロン酸基と結合しているためであると考えられる。アラボガラクトンはキシランおよびマンナンに比していちじるしく低い粘度を示す。つぎに、滲透圧の測定により、マンナン、キシランおよびアラボガラクトンの分子量を測定し、それぞれの極限粘度値と対応させることにより、キシランおよびマンナンは繊維素に類似の伸びた分子であるのに反し、アラボガラクトンは丸まった分子であると推察している。

第2節は、これら試料のX線廻折の実験について述べている。マンナン試料のX線図はヘス等によって測定されたものとよく一致する。興味あるのは、赤松キシランのX線図であって、ウロン酸含有量の少ない調葉樹キシランが多数の鮮鋭な干渉を示すのに反し、赤松キシランの廻折計曲線には鋭いピークがみられない。これは、針葉樹キシランが多量のウロン酸を随伴するため結晶化が不完全になったためと考えられる。著者は、ウロン酸量を異にする多数のキシラン試料を調製し、X線廻折に付することによりこれを実証している。アラボガラクトンは1個のハローを与えるのみで無定形であると推察される。

第2編は、第3および4章からなり、第1編で得られた知見ならびに実験方法をパルプの製造および加工の問題に適用して行なった研究について述べている。

第3章第1節は、木材の蒸解におけるヘミセルロースの挙動について行なった実験を記している。すなわち、赤松チップを亜硫酸、中性亜硫酸、硫酸塩および前加水分解硫酸塩法の四つの工業的方法によって蒸解してパルプを製造し、パルプ中のヘミセルロースと廃液中のヘミセルロースについて、第1編の実験におけるごとく、化学組成ならびに物理化学的性質を検討することにより、蒸解過程中に起こる現象を解析している。すなわち、これら四つの方法で得られた未晒パルプを脱リグニンし、それを $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ セルローズに分別し、各々の加水分解物をクロマトグラム分析に付して、キシロース、マンノースおよびグルコースを定量している。蒸解によるヘミセルロースの除去に関しては、亜硫酸法と硫酸塩法とは極端に異なり、亜硫酸パルプの $\alpha$ および $\beta$ セルローズが繊維素を主成分とするのに反し、硫酸塩パルプの $\beta$ セルローズはキシランを主成分とする。また、亜硫酸パルプの $\gamma$ セルローズにおいては、キシランおよびマンナンが主成分であるのに反し、硫酸塩パルプの $\gamma$ セルローズは主としてキシランからなる。すなわち、亜硫酸法ではキシランが除去されやすいのに反して、硫酸塩法ではキシランの残留量が多い。中性亜硫酸および前加水分解硫酸塩蒸解におけるヘミセルロース除去の関係は亜硫酸蒸解と硫酸塩蒸解の中間に位する。亜硫酸蒸解においてキシランが除去されやすいのは加水分解を受けるため、硫酸塩蒸解においては加水分解が起こりがたい。このことは、パルプ中のキシランの極限粘度を測定することにより実証されている。

つぎに、蒸解廃液からヘミセルロースを分解し、クロマトグラム分析および化学分析に付すると、亜硫酸廃液の糖はほとんど単糖あるいは寡糖にまで分解しているのに反し、硫酸塩および中性亜硫酸蒸解廃液

中には単糖はなく、多糖類を主体としている。蒸解過程におけるヘミセルロースの挙動に関するこれ等の結果は、製紙および溶解用パルプの製造の問題、ならびに、パルプの性質を考察する上に有用であることが述べられている。

第2節は、硫酸塩蒸解中に起こるキシランの特異な挙動について述べ、一旦、溶出したキシランがウロン酸を失ってパルプに再吸着し、見掛け上のパルプのキシラン含有量を高める結果になることを指摘している。

第3節は、亜硫酸、硫酸塩および前加水分解硫酸塩パルプについて、精製および漂白工程におけるヘミセルロースの挙動を、第1節と同様の方法で研究したことについて記している。キシランおよびマンナンはアルカリ処理において異なる挙動を示し、熱アルカリ精製ではマンナンがよく除去されるが、キシランは除去されがたい。これに反して、冷精製ではマンナンよりもキシランの方が除去されやすいことを指摘している。この実験に基づいて、硫酸塩パルプあるいは熱アルカリ精製パルプから、きわめて純度の高いパルプを製造する条件を提出している。つぎに、精製および漂白過程におけるヘミセルロースの分子量を測定し、その間に顕著な崩壊が起こらないことを明らかにしている。

第4章は、パルプの工業分析法を木材化学的立場から論じている。第1節では、種々な方法で得られたパルプを $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ セルロースに分別し、それぞれをX線解析に付した実験について述べている。従来、 $\gamma$ セルロースのX線図に関しては適確な解釈がなく、最近までは、夾雑物の無機塩の干渉図であろうと考えられていたが、著者は、みずから確かめたマンナンおよびキシランのX線図に立脚し、試験に供されたすべてのパルプについて、 $\gamma$ セルロースのX線図はキシランおよびマンナンの混合図に帰し得ることを示している。

第2節は、パルプ中のマンナンが酢酸纖維素製造の反応を妨害することを立証している。

#### 論文審査の結果の要旨

この論文は、針葉樹ヘミセルロースに関する基礎的研究と応用的研究を記したもので、従来、分別することが困難とされていた針葉樹キシランとマンナンの両成分を、かなりよく分離する方法を確立することに成功し、また、落葉樹からアラボガラクトンに富む成分を分離し、それぞれに対して粘度、滲透圧およびX線的方法を応用して各成分の性質に関して新しい知見を加えている。つぎに、上記多数の方法を木材の蒸解、パルプの精製および加工工程の研究に適用し、これら工業的過程におけるヘミセルロースの各成分の挙動を追跡し、實際上、有益な数多の事実を明らかにしている。また、パルプの工業分析法に対して木材化学的立場から解釈を与えている。このように、本研究は、学術的にも工業的にも貢献するところが少なくない。したがって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

---

〔主論文公表誌名〕

未 定

〔参 考 論 文〕

な し